

Express Mail #EV 377 492 826 US
Applicant: Isao Sawamoto, et al
Title: Electrolytic Gas Generation
Method and Electrolytic
Gas Generation Device

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 5 月 2 3 日

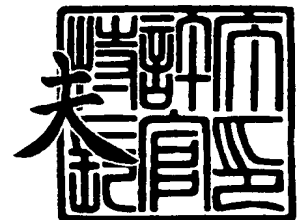
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 4 6 0 5 6
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 4 6 0 5 6]

出 願 人
Applicant(s): 野村マイクロ・サイエンス株式会社
株式会社コアテクノロジー

2 0 0 3 年 1 2 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 7 3 6 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 SP-03033-1

【提出日】 平成15年 5月23日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01B 13/10

【発明者】

 【住所又は居所】 福島県いわき市中央台鹿島1丁目49番地の6

 【氏名】 澤本 勲

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県厚木市岡田2丁目9番8号 野村マイクロ・サイエンス株式会社内

 【氏名】 広瀬 多郁三

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県厚木市岡田2丁目9番8号 野村マイクロ・サイエンス株式会社内

 【氏名】 自在丸 隆行

【特許出願人】

 【識別番号】 000245531

 【氏名又は名称】 野村マイクロ・サイエンス株式会社

【特許出願人】

 【識別番号】 598066215

 【氏名又は名称】 株式会社コアテクノロジー

【代理人】

 【識別番号】 100081709

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 鶴若 俊雄

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 014524

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0215448

【包括委任状番号】 0008188

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解ガス発生方法及び電解ガス発生装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 イオン交換膜の両側にそれぞれ多孔質の陽極物質、及び、陰極物質を密着配置させ、

前記イオン交換膜を固体電解質として電解することにより、陽極側よりオゾンガスと酸素ガスを、又、陰極側より水素ガスを製造する電解ガス発生方法において、

陽極側に供給する純水に炭酸ガスを接触し、前記純水を炭酸水として供給することを特徴とする電解ガス発生方法。

【請求項 2】 イオン交換膜の両側にそれぞれ多孔質の陽極物質、及び、陰極物質を密着配置させ、

前記イオン交換膜を固体電解質として電解することにより、陽極側よりオゾンガスと酸素ガスを、又、陰極側より水素ガスを製造する電解ガス発生方法において、

陽極側に供給する純水に炭酸ガスを接触し、前記純水を炭酸ガス混在の炭酸水として供給することを特徴とする電解ガス発生方法。

【請求項 3】 前記純水が炭酸水となる構造は、

膜を介することにより一方に純水を、他方に炭酸ガスを導入して前記膜を介して炭酸ガスが純水に溶解込み、純水を炭酸水にする構造であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の電解ガス発生方法。

【請求項 4】 前記純水に接触させる炭酸ガスの量は、

発生ガス量に対して 0.5 ～ 15 % になるように調整することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の電解ガス発生方法。

【請求項 5】 イオン交換膜の両側にそれぞれ多孔質の陽極物質、及び、陰極物質を密着配置させ、

前記イオン交換膜を固体電解質として電解することにより、陽極側よりオゾンガスと酸素ガスを、又、陰極側より水素ガスを製造する電解ガス発生装置において、

陽極側に供給する純水に炭酸ガスを接触し、純水が炭酸水となる構造を有することを特徴とする電解ガス発生装置。

【請求項 6】 イオン交換膜の両側にそれぞれ多孔質の陽極物質、及び、陰極物質を密着配置させ、

前記イオン交換膜を固体電解質として電解することにより、陽極側よりオゾンガスと酸素ガスを、又、陰極側より水素ガスを製造する電解ガス発生装置において、

陽極側に供給する純水に炭酸ガスを接触し、純水が炭酸ガス混在の炭酸水となる構造を有することを特徴とする電解ガス発生装置。

【請求項 7】 前記純水が炭酸水となる構造は、

膜を介することにより一方に純水を、他方に炭酸ガスを導入して前記膜を介して炭酸ガスが純水に溶解込み、純水を炭酸水にする構造であることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の電解ガス発生装置。

【請求項 8】 前記純水に接触させる炭酸ガスの量は、

発生ガス量に対して 0. 5 ～ 1 5 % になるように調整することを特徴とする請求項 5 乃至請求項 7 のいずれか 1 項に記載の電解ガス発生装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

この発明は、電気分解することによりオゾンガスを生成する電解ガス発生方法及び電解ガス発生装置に関し、より詳細には、オゾン発生をより安定にし、又、高濃度のオゾンガスを生成する電解ガス発生方法及び電解ガス発生装置に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

水を電解する事によりオゾンガスを生成する工夫は古く、1 0 0 年以上昔より行なわれている。古くは、高電気陰性度の陰イオンを含む液を電解してオゾンを生成する溶液電解法であったが、近年の高分子固体電解質の発達に連れ、高分子固体電解質を用いた水電解によるオゾン発生装置が製造され、市販されるように

なった。

【0 0 0 3】

パーフルオロカーボンスルホン酸系陽イオン交換膜を固体電解質とし、その両側に陽極、陰極を密着させたいわゆるゼロキャップ方式の水電解は、構造が簡単で取り扱いが容易であり、腐食性もオゾンガス以外は無いため、近年の水電解法オゾン発生の特長を占めるようになった。

【0 0 0 4】

オゾンガス濃度は 2 0 % 前後で、その他は飽和水蒸気を含んだ酸素ガスであり、殆ど不純物を含まないオゾン、酸素の混合ガスである。

【0 0 0 5】

従って、殺菌の分野や最近では半導体の洗浄の分野にもオゾンの利用が広がっている。酸素を原料とし、高周波高電圧をかけることによってオゾンを生成する無声放電法に比べ、消費電力が多少大きくなる欠点はあるが、オゾンガス濃度が高いため超純水への溶解度が高く、高純度で高濃度のオゾンを簡単に製造できる利点があった。

【0 0 0 6】

しかしながら半導体の密度が高くなればなるほど微細化が要求され、洗浄の正確さが近年特に要求されてきた。

【0 0 0 7】

又、超純水の水質も微細化と共に向上し、メタルや有機物を全く含まない超超純水が生成され、使用されるようになってきた。

【0 0 0 8】

電解によるオゾン発生では、今までも原料である純水の水質が変化することによりオゾンガス発生に影響を及ぼし、電解電圧が変化したり、オゾンガス濃度が変動してきた。

【0 0 0 9】

特に、オゾンガス濃度の変動は洗浄の不安定性をもたらし、洗浄不良の原因となるため、オゾンガス濃度の安定は強く要請されている（特許文献 1）。

【0 0 1 0】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 2 - 1 6 6 2 7 9 号公報（第 1 頁～第 5 頁、図 1 ～図 2）

【0 0 1 1】**【発明が解決しようとする課題】**

この発明は、前述の従来技術の問題点を解消し、長期間にわたり連続的で、又常に安定な高濃度オゾンを得る為の電解ガス発生方法及び電解ガス発生装置を提供することを目的とする。

【0 0 1 2】**【課題を解決するための手段】**

前記課題を解決し、かつ目的を達成するために、この発明は、以下のように構成した。

【0 0 1 3】

この発明の電解発生方法は、イオン交換膜の両側にそれぞれ多孔質の陽極物質、及び、陰極物質を密着配置させ、前記イオン交換膜を固体電解質として電解することにより、陽極側よりオゾンガスと酸素ガスを、又、陰極側より水素ガスを製造する電解ガス発生方法において、陽極側に供給する純水の導管に炭酸ガスと接触し、前記純水を炭酸水として供給することを特徴としている。

【0 0 1 4】

この発明の電解発生方法は、イオン交換膜の両側にそれぞれ多孔質の陽極物質、及び、陰極物質を密着配置させ、このイオン交換膜を固体電解質として電解することにより、陽極側よりオゾンガスと酸素ガスを、又、陰極側より水素ガスを製造する電解ガス発生方法において、陽極側に供給する純水の導管に炭酸ガスと接触し、前記純水を炭酸ガス混在の炭酸水として供給することを特徴としている。

【0 0 1 5】

この発明の電解ガス発生装置は、イオン交換膜の両側にそれぞれ多孔質の陽極物質、及び、陰極物質を密着配置させ、このイオン交換膜を固体電解質として電解することにより、陽極側よりオゾンガスと酸素ガスを、又、陰極側より水素ガスを製造する電解ガス発生装置において、陽極側に供給する純水に炭酸ガスを接

触し、純水が炭酸水となる構造を有する事の特徴としている。

【0016】

この発明の電解ガス発生装置は、イオン交換膜の両側にそれぞれ多孔質の陽極物質、及び、陰極物質を密着配置させ、このイオン交換膜を固体電解質として電解する事により、陽極側よりオゾンガスと酸素ガスを、又、陰極側より水素ガスを製造する電解ガス発生装置において、陽極側に供給する純水に炭酸ガスを接触し、純水が炭酸ガス混在の炭酸水となる構造を有する事の特徴としている。

【0017】

以下、この発明を詳細に説明する。

【0018】

例えば、その両側にそれぞれ多孔質の陽極物質、及び、陰極物質を密着配置させイオン交換膜を固体電解質として電解することにより、陽極側よりオゾンガスと酸素ガスを、又、陰極側より水素ガスを製造する電解ガス発生装置にメタルや有機物を全く含まない 18.25 MΩ 超超純水を供給して電解すると、オゾンガスの発生効率は 10% しか生成されなかった。

【0019】

この発明は、その両側にそれぞれ多孔質の陽極物質、及び、陰極物質を密着配置させイオン交換膜を固体電解質として電解することにより、陽極側よりオゾンガスと酸素ガスを、又、陰極側より水素ガスを製造する電解ガス発生装置において、陽極側に供給する純水に炭酸ガスを接触し、純水が炭酸水となる構造を有することにより、発生オゾンガス濃度の変動を抑え、安定なオゾン発生が可能となった。

【0020】

次に、この発明に係わる電解ガス発生装置に関する詳細の条件について説明する。

【0021】

陽極側よりオゾンガスと酸素ガスを、又、陰極側より水素ガスを製造する電解ガス発生では、陽極側において原料の水と生成ガスを分離する気液ガス分離が必要であるが、この気液ガス分離中の水のオゾン濃度により、オゾンガス濃度が決

定される。該水の元は供給された純水であり、この純水中の、メタルや、不純物によってオゾンガス濃度が左右されると言っても過言ではなかった。

【 0 0 2 2 】

ここで純水とは、通常の水道水の比抵抗が $1 / 1 0 0 \sim 1 / 2 0 0 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ であるのに対し、その中のメタルコンタミネーションを除去することで $1 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ 以上の純度にしたものをいう。

【 0 0 2 3 】

電解ガス発生装置では、設置現場での純水を原料の純水として使用する。この純水はオゾン発生のために生成されるのではなく、洗浄のために生成されているため、その仕様は、洗浄を満足するための仕様となっている。

【 0 0 2 4 】

最近の液晶や半導体製造では純水純度の要求が高まり、メタルや有機物をかなり除去して純水純度は $1 8 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ 、TOCでは $1 0 \text{ ppb}$ 以下が一般的になってきた。

【 0 0 2 5 】

そのような純水が、陽極側に供給された場合には、純水中の有機物が少ないためオゾンが分解してオゾンガス濃度が上昇しない。

【 0 0 2 6 】

又一方、特に最近の半導体製造ように、半導体の微細化が進み、純水の水質もそれに合わせて向上し、メタルや有機物を全く含まない超超純水が生成され、使用されるようになってきている。

【 0 0 2 7 】

このような超超純水の場合には、一般的に有機物を全く無くしてしまうための方法として、大量の純水を処理し循環して、そこから少量の超純水を使用するシステムが取られることが多い。

【 0 0 2 8 】

このような処理には、一般的にUV殺菌が使用されており、超純水は必然的に何回もUV殺菌処理されることとなる。UV殺菌処理されることにより、超純水中に過酸化水素が残留されることになる。

【0029】

そのような超純水が、陽極側に供給された場合には、超純水中の残留過酸化水素によってオゾンが消費されオゾンガス濃度が上昇しないことになる。

【0030】

このように、今までの電解オゾン発生では、純水中のメタルコンタミネーション以外の成分によって、電解におけるオゾン発生は微妙に影響を受けることになる。

【0031】

この発明では、簡単に、安定的で、しかもより高濃度のオゾンガスを生成するための方法として、陽極側に供給される純水に、炭酸ガスと接触して、純水が炭酸水となる機構を備え、炭酸水、または炭酸ガス混在の炭酸水とした上で陽極側に供給する。

【0032】

純水が炭酸ガスと接触して炭酸水となるためには、前記した純水純度の高い純水の場合には、炭酸水となって供給されるため、陽極で生成したオゾンを、pH が下がることでオゾン分解を阻止しオゾン濃度が減少してしまうことが無い。又、過酸化水素を含有した純水の場合には、純水中の過酸化水素が炭酸ガスによってストリッピングされ陽極側に供給されるため、陽極で生成したオゾンを純水中の過酸化水素で消費してしまうことが無い。

【0033】

又、純水が炭酸ガスと接触して炭酸水となる前に、純水を一度オゾンガスと接触しオゾン水とした上で再度炭酸ガスと接触して炭酸水として供給することもできる。そうすることにより、過酸化水素を含有した純水の場合には、純水中の過酸化水素が一度オゾンガスによって酸化分解された上で、炭酸ガスによってpH の低い安定な水として陽極側に供給されるため、陽極で生成するオゾンは純水の影響を受けない高濃度オゾンガス生成ができる。

【0034】

陽極側に供給される純水と供給前に接触する炭酸ガス量は、オゾン及び酸素の発生ガスに対して0.5～15%の範囲に制御すべきである。少ないときはpH

が低下せずオゾン発生が安定でない、又、15%を超えると陽極室内のオゾン水が炭酸ガスによってストリップングされてオゾンガス濃度が上昇しない。更に、オゾンガス濃度を安定に高濃度に維持するためには、前記炭酸ガス量はオゾン及び酸素の発生ガスに対して、2.5～10%の範囲に制御することが望ましい。

【0035】

又、同時に、上記オゾンガスを用いてオゾン水を生成する場合には、条件によっては高濃度オゾン水となり50m以上配管中を流してもオゾン水濃度が減衰しないため、配管中でも青色を呈したオゾン水として流れる。この色を測定して、算出した上で自動的に上記炭酸ガス量を決めても良い。

【0036】

更に、陽極側に供給される純水と供給前に接触する炭酸ガスとの接触方法にはいろいろな方法があるが、一般的には、イジェクターやスタティックミキサーで純水流水中に炭酸ガスを混合する方法、散気板から炭酸ガスを散気して純水中に炭酸ガスを溶け込ませる方法、膜により一方に純水を、他方に炭酸ガスを導入して膜を介して炭酸ガスを純水に溶け込ませる方法等が考えられる。

【0037】

純水と炭酸ガスとの接触方法では、コンタミネーションをできるだけ避ける観点から、膜により一方に純水を、他方に炭酸ガスを導入して膜を介して炭酸ガスを純水に溶け込ませる方法が望ましい。

【0038】

最近、前記した残留過酸化水素を含有した超純水と同様に、純水に窒素を散気して脱酸素した超純水や、真空にして超純水中のガスを取り除いた超純水（脱気超純水）等がある。

【0039】

このような純水に対しても、上記機構を備えれば、供給される前に炭酸ガスが溶解した純水になるため、供給純水によるオゾンガス発生の低下は起こらない。更に、このような電解により生成するオゾンガス1gに対して供給使用される純水の量は約50ccとごく微量なので、上記機構に必要な炭酸ガスも少量で良い。

【 0 0 4 0 】**【発明の実施の形態】**

以下、この発明に係わる実施の形態の一例を示す。

【 0 0 4 1 】

図 1 は、一般的な電解ガス発生装置の概念図であり、図 2 は、この発明の実施の形態に係わる電解ガス発生装置で供給純水に炭酸ガスと接触する機構が組み込まれた概念図である。

【 0 0 4 2 】

図 1 において、電解ガス発生装置のオゾンガス、水素ガスの発生部 1 には、イオン交換膜 1 a が備えられ、このイオン交換膜 1 a の両端にそれぞれ多孔質の陽極物質 1 b、及び、陰極物質 1 c を密着配置させ、イオン交換膜 1 a を固体電解質として電解することにより、陽極側よりオゾンガスと酸素ガスを、又、陰極側より水素ガスを製造する。

【 0 0 4 3 】

オゾンガス、水素ガスの発生部 1 には、純水 3 が供給される。又、発生部 1 には電源 2 が接続されており、電源 2 からの電流によってガスが生成する。

【 0 0 4 4 】

発生したオゾン及び水素ガスは、各々ガス分離部 4，5 により分離されオゾンガス導管 9 と水素ガス導管 1 0 に各々導かれる。

【 0 0 4 5 】

図 2 において、電解ガス発生装置のオゾンガス、水素ガスの発生部 1 には純水 3 が炭酸ガス接触機構 8 を経由して炭酸水 6 となり供給される。また、オゾンガス、水素ガスの発生部 1 には電源 2 が接続されており、電源 2 からの電流によってガスが生成する。

【 0 0 4 6 】

炭酸ガス接触機構 8 には膜を介して一方には純水 3 が、他方には炭酸ガス 7 が供給されている。発生したオゾン及び水素ガスは、図 1 同様、各々ガス分離部 4，5 により分離されオゾンガス導管 9 と水素ガス導管 1 0 に各々導かれる。

【 0 0 4 7 】

次に、この発明に係わるオゾン発生装置の実施例を記載するが、この実施例はこの発明を限定するものではない。

【0048】

(実施例1)

その両側にそれぞれ多孔質の陽極物質、及び、陰極物質を配置させ、純水には残留過酸化水素が500ppb含有された超超純水を用い、陽極室に供給される純水には、その導管中にPTFE膜を介して1.4L/hの炭酸ガスが接触する機構を経由した上で陽極室に導いた。電源より150A供給して電解を行なったところ、陽極より発生したオゾンガス量は8.4g/hであった。1ヶ月同一条件にて電解を行なったがオゾンガス量に変化は無かった。

【0049】

(比較例1)

陽極室に供給される純水にオゾンガスが接触する機構を経由させなかったこと以外は実施例1と同一条件で電解を行った。

【0050】

陽極より生成したオゾンガス量は2.7g/hで実施例1に比べて発生したオゾンガス量は3分の1に減少した。実施例1と同様に1ヶ月同一条件にて電解を行なったがオゾンガス量は上昇せず変化は無かった。

【0051】

(実施例2)

その両側にそれぞれ多孔質の陽極物質、及び、陰極物質を配置させ、純水には有機物が1ppb含有された純水を用い、陽極室に供給される純水には、その導管中にPTFE膜を介して1.4L/hの炭酸ガスが接触する機構を経由した上で陽極室に導いた。電源より150A供給して電解を行なったところ、陽極より発生したオゾンガス量は8.4g/hであった。1ヶ月同一条件にて電解を行なったがオゾンガス量に変化は無かった。

【0052】

(比較例2)

陽極室に供給される純水に炭酸ガスが接触する機構を経由させなかった事以外

は実施例 2 と同一条件で電解を行なった。

【0 0 5 3】

陽極より生成したオゾンガス量は 4.5 g/h r で実施例 2 に比べてと発生したオゾンガス量は半減した。実施例 2 と同様に 1 ヶ月同一条件にて電解を行なったがオゾンガス量は上昇せず変化は無かった。

【0 0 5 4】

(実施例 3)

実施例 2 の発生オゾンガスを用いてオゾン水を生成した。オゾン水生成に用いる純水は実施例 2 のもので純度は 1 p p b であった。純水量 0.6 L/min にしたところオゾン水濃度は溶解直後で 120 mg/l であり 50 m 先でもほとんど変化は無かった。又、配管を通して鮮やかな青い色の呈色があった。

【0 0 5 5】

(比較例 3)

陽極室に供給される純水に炭酸ガスが接触する機構を経由させなかったこと以外は実施例 3 と同一条件でオゾン水生成を行なった。

【0 0 5 6】

オゾン水濃度は溶解直後で 75 mg/l であったが、 50 m 先では 45 mg/l に減衰していた。又、配管を通して青い色の呈色は無かった。

【0 0 5 7】

【発明の効果】

前記したように、この発明では、陽極側よりオゾンガスと酸素ガスを、又、陰極側より水素ガスを製造し、この際に常に安定なオゾン濃度をもったオゾンガス、及び／又はオゾン水を供給することができる。

【0 0 5 8】

又、高濃度のオゾンガス、オゾン水が常に生成できる。

【0 0 5 9】

更には、純度の高い純水での高濃度オゾン水生成では、低コストでコンパクトな電解ガス発生装置を得る事が可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

一般的な電解ガス発生装置の概念図である。

【図 2】

この発明の実施の形態に係わる電解ガス発生装置で陽極側に供給する純水に炭酸ガス接触機構を経由した概念図である。

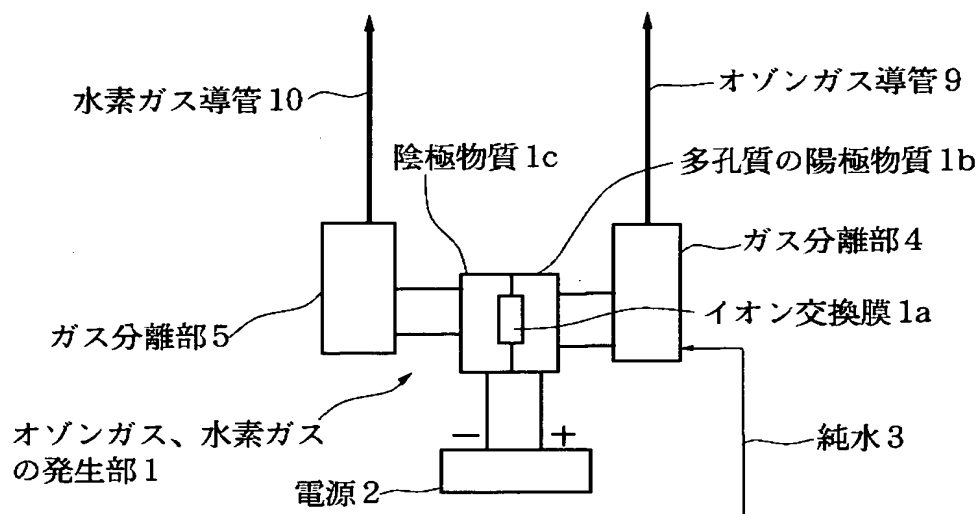
【符号の説明】

- 1 オゾンガス、水素ガスの発生部
- 2 電源
- 3 純水
- 4 オゾンガス分離部
- 5 水素ガス分離部
- 6 炭酸水
- 7 炭酸ガス
- 8 炭酸ガス接触機構
- 9 オゾンガス導管
- 10 水素ガス導管

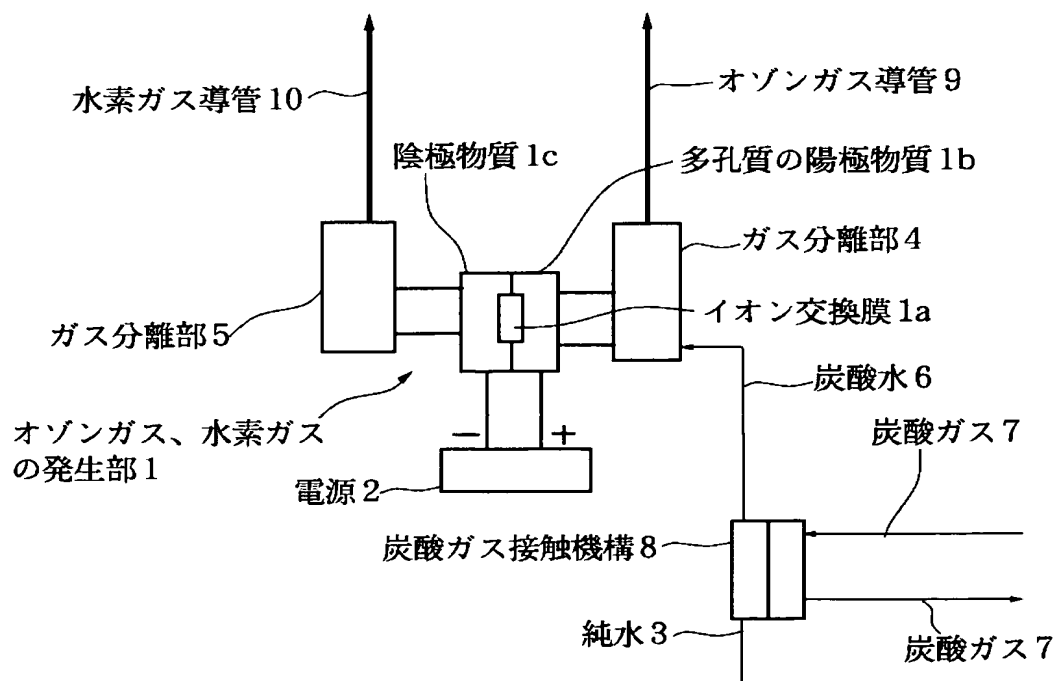
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発生するオゾンガス濃度が常に安定で、且つ高濃度を維持することが可能である。

【解決手段】 オゾンガス水素ガスの発生部 1 に供給される純水 3 に炭酸ガス接触機構 8 を介して炭酸水 6 となって供給することで、生成されるオゾンガスが高濃度で常に安定になった。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 3 - 1 4 6 0 5 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 4 5 5 3 1]

1. 変更年月日

1 9 9 2 年 1 2 月 2 1 日

[変更理由]

住所変更

住 所

神奈川県厚木市岡田二丁目 9 番 8 号

氏 名

野村マイクロ・サイエンス株式会社

特願 2 0 0 3 - 1 4 6 0 5 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 8 0 6 6 2 1 5]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 5 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

福島県いわき市中央台鹿島 1 丁目 4 9 番地の 6 号

氏 名

株式会社コアテクノロジー